

Title	35. 時分割散乱法によるNIPAゲルの形成過程に関する研究(ポスターセッション,ソフトマターの物理学2004-変形と流動-,研究会報告)
Author(s)	岩瀬, 直生; 松本, 学; 竹中, 幹人; 橋本, 竹治
Citation	物性研究 (2004), 83(3): 430-431
Issue Date	2004-12-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/110076
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

時分割散乱法による PNIPA ゲルの形成過程に関する研究 京大院工 岩瀬 直生, 松本 学, 竹中幹人, 橋本 竹治

緒言

ポリ N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPA)／水系は曇点を 32℃に持つ LCST 型の相図を有する。その為に PNIPA ゲルの形成過程は合成温度に強く依存する事が予想される。例えば合成温度が 32℃より高い時には、PNIPA ゲルはマクロ相分離とゾルーゲル転移が競合しながら形成されるため、ゲルの内部構造はマクロ相分離構造を内包した階層構造を取ると予想される。本研究では様々な合成温度における PNIPA ゲルの形成過程における内部構造の形成機構を、時分割小角 X 線散乱法(SAXS 法)により調べた結果について報告する。

実験

PNIPA(モノマー、1.47M)と N,N'-メチレンビスアクリルアミド(架橋剤、31.7mM)、N,N,N,N'-テトラメチレンエチレンジアミン(促進剤、17.8mM)を混ぜた水溶液(A 液)と、過硫酸アンモニウム(開始剤、17.5mM)水溶液(B 液)の 2 種類の水溶液を用意した。この 2 種類の溶液を混合するとゲル化が開始する。所定の温度でこの 2 種類の水溶液を A 液/B 液=1/3(v/v)の比率で混合し、ゲルが形成する過程を時分割 SAXS 法で観察した。

結果・考察

透明なゲルが生成される 19.7℃でのゲルの形成過程における散乱関数 $I(q)$ の時間変化の様子を Fig.1 に示す。水溶液を混合してから 345 秒までは反応が起これず散乱関数に大きな変化はなく、345 秒以降から散乱関数が増加し始める。445 秒までは $I(q)$ は Ornstein-Zernike (OZ) 型関数で近似することができ、この時間領域では重合の進行に伴い濃度揺らぎが増加していくことが分かった。しかし、445 秒以降の散乱関数は 1 つの OZ 型関数ではうまく近似できず、架橋により凍結された不均一な濃度分布の効果を考慮した次式によりうまく表すことができた。

$$I(q) = \frac{I_d(0)}{(1+q^2\Xi^2)^2} + \frac{I_c(0)}{1+q^2\xi^2} \quad (1)$$

式中の Ξ は凍結されている PNIPA の濃度分布に関する相関長、 ξ は架橋点距離を特徴づける長さのパラメーターである。Fig.2 に近似により得られた各パラメーターを示した。Fig.2 の $I_d(0)$ の結果より PNIPA ゲルの凍結された濃度揺らぎの振幅の二乗平均は時間が経つと共に増加することが分かった。また、濃度の距離相関とネットワーク間距離は始めは時間経過と共に増加するが、反応開始から 1745 秒を境にして減少することが分かった。以上の結果から、445 秒～1745 秒まででは分子量の増加と共に、部分的に存在する凍結された濃度揺らぎと架橋点間距離が大きくなるが、1745 秒以降では架橋により凍結された

濃度揺らぎを系全体に分布させながらネットワークが密になっていくと考えられる。

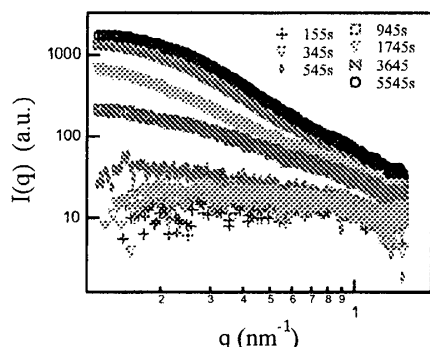


Figure 1. 19.7℃における散乱関数

$I(q)$ の時間変化の様子

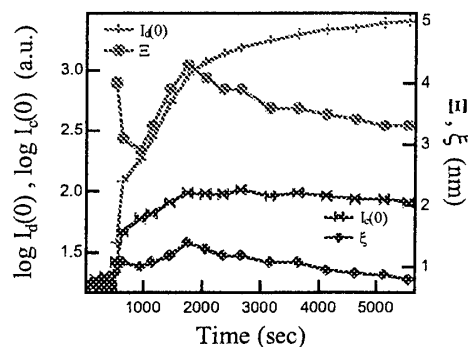


Figure 2. 19.7℃における、

$I_d(0)$, $I_c(0)$, ξ の時間変化

次に白濁ゲルが生成される 35.0℃での散乱関数の時間変化の様子を Fig.3 に示す。Fig.3 を見ると、測定開始直後(混合してから 145 秒)から、 q が $0.052 \sim 0.11 \text{ nm}^{-1}$ において、Porod 則に由来する約 -4 の傾きが見られ、系中に明確なマクロ相分離構造が存在することが分かった。145 秒以降の散乱関数は、Porod の式と Ornstein-Zernike 型関数の和、

$$I(q) = Aq^{-4} + \frac{I(0)}{1 + q^2\xi^2} \quad (2)$$

でうまく表せた。 ξ は濃度揺らぎ、 A はマクロ相分離構造の大きさを表すパラメータである。Fig.4 に A , $I(0)$, ξ の時間変化を示す。145 秒～295 秒の時間領域では PNIPA の分子量の増加に伴い、相分離が進行しさらに各相中での濃度揺らぎが大きくなることが分かった。295 秒より後では相分離構造は変化せず、濃度揺らぎが小さくなることも分かった。以上のことから、35.0℃での合成では、分子量の増加に伴いマクロ相分離が進行し、各相での濃度揺らぎの振幅も大きくなる。そして混合から 295 秒経過する頃から架橋が進行し、マクロ相分離と各相での濃度揺らぎが抑制されると考えられる。

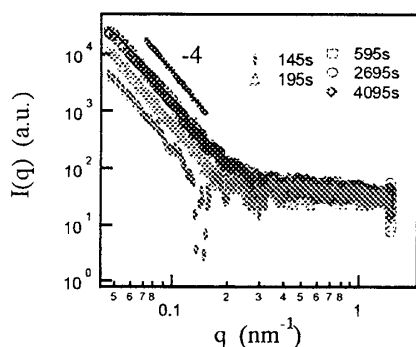


Figure 3. 35.0℃における散乱関数 $I(q)$

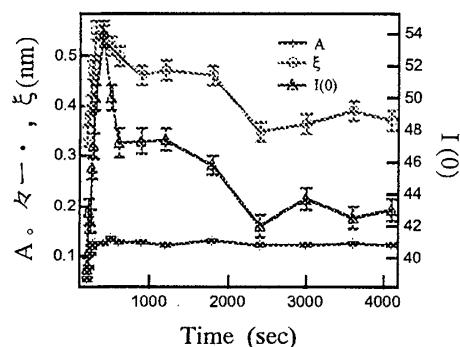


Figure 4. 35.0℃における A , $I(0)$, ξ